

Publication number:49-098878 A
Date of publication of application:18.09.1974
Application number:48-134894
Date of filling:04.12.1973
Priority: 04.12.1972 US 311788
Applicant: Hana Jandourek
Inventor: Hana Jandourek

Composition and method for improving adherence of polymeric materials to substrates

Abstract

A primer composition and method for improving adhesion of polymeric material to metal ion containing substrate is provided. The primer consists of a solution of a polymer whose chain contains polar groups, such as carboxy, hydroxy, groups and the like, and nonpolar monoethylenically unsaturated terminal groups. The primer is applied to the surface to be treated, the solvent evaporated and the polymeric material applied and cured in the usual way. The bond tensile strength of samples employing the primer composition is substantially increased as compared to the bond tensile strength of samples not employing the primer composition of this invention.

USP3,872,047 is the patent family of 49-098878 A.

優先権主張
国名 アメリカ合衆国
出願年月日 1972年12月4日
出願番号 第311788号



(2,000円)

特許願 (特許法第38条ただし書) (の規定による特許出願)

昭和48年12月4日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称
基質えの高分子材料の接着を改善する組成および方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
2発明
3. 発明者
特許出願人と同じ
4. 特許出願人
国籍 アメリカ合衆国
住所 アメリカ合衆国ミシガン州デトロイト
ジョナソン・アベニュー4475
氏名 ハナ・ジャンドレク
5. 代理人 〒100
住所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
新大手町ビル930号室
TEL: 211-1526
氏名(名称) 弁護士エルマー・イー・ウエルティ



① 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 49-98878
④公開日 昭49.(1974)9.18
②特願昭 48-134874
②出願日 昭48.(1973)12.4
審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

7199 47 256K11A6
6660 48 246A02

明 細 書

1. 発明の名称
基質えの高分子材料の接着を改善する組成および方法
2. 特許請求の範囲
1 高分子材料の金属イオン含有基質えの接着性を改善するために、高極性、親水表面活性基および高分子組成の構造において末端位に配列の低極性、反応性基を含むことを特徴とする重合体を溶液中に含有する溶媒からなり、金属イオン含有基質表面を処理するための組成
2 金属イオン含有基質表面を浄化；乾燥；特許請求範囲第1項の組成の少量且つ有効量で前記表面と接触さす；前記表面を前記組成体でぬらすのに十分な時間の間前記接触を維持する；前記組成体から前記溶媒を除去する；前記基質表面と前記高分子材料とを接触さす；および前記基質と前記高分子材料間の結合をさすために該高分子材料を硬化する；以上の

諸段階からなり、金属イオン含有基質えの高分子材料の接着を改善する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属イオン含有基質えの高分子材料の接着を改善する組成および方法に関するものである。

種々の高分子材料が利用でき、それは接着または修復材料として用いられる時に迅速に硬化して丈夫な耐水結合または修復を行なうことができる。該材料の多くの用途は木と木そして木と金属の結合として知られている。ガラス、金属および各種のプラスチック組成体の接合はまた該組成体によって行なわれてきた。歯科および歯科保健の分野において、重合接着および修復材料は水銀-銀アマルガム、金、銀、等と比較して特に最終の結合または修復の外観が優れているので広範囲の応用が知られている。

しかし、高分子材料と基質間の結合が該両者間の適切な結合がないために十分な強度に欠けていることが属々知られている。従つて、カルシウム、

金、鉄、銀およびその他の金属やその合金を含む基質への高分子材料の結合において、基質と結合の高分子材料を確実に保持するために普通機械的なつなぎ合せを必要とする。例えば、基質がカルシウムである歯の穴の修復の場合、穴に隣接の場所を修復材料の機械的なつなぎ合せをするために下部切断しなければならない。該下部切取りは健康な歯を余分に除去する必要がある、またできた修復も歯と修復材料間の界面を通してバクテリアの浸透のためにさらに腐ることになる。

同様に、歯科医療および他の分野においては、例えば、水銀-銀または金修復に保持ピン、結合修復材料を固定する場合等において金、銀、ステンレス鋼および金属合金基質のごとき金属や合金と高分子材料間の結合は良好にすることが大切である。

従つて、本発明の目的は、基質と高分子材料間の界面で金属イオン含有基質に応用する際に、基質への高分子材料の結合を顕著に促進するような高分子プライマー組成を提供することである。

され、次に結合表面を調製するために本発明の高分子組成体で処理される。表面処理の後、修復材料を付加して、使用の特定修復材料用に普通銘記されている条件下で硬化する。

十分にはわかっていないが、高分子組成体の極性親水基は配向されて、基質の金属含有材料と反応すると考えられている。修復材料と重合しそれによつて修復材料を基質表面へ化学結合させるために、高分子組成体の無極性疎水基は遊離基開始によるごとく活性である。

次に発明の詳細な記載をする。

修復用の樹脂等は骨や歯構造の修理および組み立てのために作られるから、次の記載は主として高分子修復材料を石灰質基質への接着を含む歯修理に限定される。しかし、本明細書から変更がありうる事が明白となる、なぜならば本発明の組成および方法は人間や動物の分野における骨折等の修理に同様に適用できるからである。同様に、本発明の組成および方法は高分子材料を無生物の金属イオン含有基質にも適用できる。ここに使用

特開昭49-98878(2)

本発明の別の目的は高分子材料と金属イオン含有基質間の結合を改善する方法を提供することである。

本発明の別の目的は、修復工用および外歯表面への歯列矯正器具の固定、等用の組成および方法を提供することであり、それは歯列矯正器具用の基質と修復材料間の耐水接着をもたらし、それによつて修復工中に除去を要する健全な歯、骨および歯ぎん構造を最小にする。

本発明のその他の目的および利点は次の記載から明らかとなるでしょう、またその新しい特色は前記特許請求範囲に特に指摘した。

本発明を要約すると次のようになる：

前記の目的および利点は後述のごとく反応性の状態にある高極性、親水基および低極性疎水基を含有することを特徴とする重合体鎖を含む溶解高分子材料からなる本発明の組成によつて達成される。

本発明の組成を用いる場合、修復材料に結合される表面は先ず機械的、化学的または両方で処理

の金属イオン含有基質とは、例えば、カルシウム、金、銀、鉄、銅、錫および合金ならびにその複合体等の金属イオン（全部または一部）からなる基質を意味する。

現在の高分子歯科用修復樹脂はメタクリル酸塩添加樹脂、複合材料およびポリエステル添加材料の3つの主グループからなる。

メタクリル酸塩添加樹脂は通常、重合体相とより少量の他のコンパクトな単量体材料を有するまたは有しないメタクリル酸塩単量体の単量体相、そして普通は高分子活性剤からなる。重合体相は充てん材を含むまたは含まない高分子粉末からなり、また適当な過酸化剤開始剤を含有する。重合体および単量体相を混合してスラリーにする、該スラリーは歯穴に材料の重合をもたらし、内蔵の遊離基重合系を有する。

複合修復材料は米国特許第3,066,112号、第3,179,623号等に記載のように高分子量のジメタクリル酸塩またはジアクリル酸塩単量体の重合に基づくものである。これら材料は修復材料

の物理化学的性質の改善および歯構造と材料との色合せのために添加される。

第3のグループは、シリカ等の充てん剤を含むまたは含まないポリエステル樹脂を含有のおよび希釈剤および遊離基重合開始剤としての反応性単量体を含有するポリエステル添加材料からなる。これら材料はまた適当な過酸化物および重合促進剤を含有する。

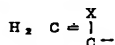
指摘のごとく、高分子修復材料の主なグループは歯構造を含むカルシウムイオンと良く接着せず、その結果修復材料と歯構造間の界面でリークして2次の腐食をもたらす。また、歯構造は機械的結合しなければならず、その結果余分の健全な歯や骨構造を除去することになる。

本発明の組成は前記の3つの修復材料ならびに遊離基重合による重合を特徴とする他の樹脂と共に使用される。

本発明の調合品は溶解高分子材料からなり、その構造は金属イオン含有基質（歯修復の場合は石灰質基質）と相互作用できる極性親水反応グルー

メタクリル酸グリシジル、ビニルスルホン酸、メタクリル酸2-スルホエチル、グリセリン・リン酸、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、リン酸メタクリロキシエチル、ジアセトン・アクリルアミド、N-メタクリロキシ-O-アミノフェノールおよびアクリルならびにメタクリル酸の置換または非置換エステル、等の1つまたはそれ以上のエチレン不飽和単量体と前記単量体との重合によつて生成できる。

重合体組成は次の一般式で示す低極性、疎水、モノエチレン不飽和基の存在を特徴とする：



但しXは水素またはハロゲン、アルキル基、アルコキシ基またはシヤン基。

高分子構造の末端に配置のこの基は、修復材料を本発明の組成の重合体と化学的に結合するため重合において行なわれる遊離基、陽イオンまたは陰イオン重合機構によつて重合結合または修復材料と重合する。低極性、疎水基に適用する用語

特開昭49-98878(3)

ブ、および修復材料と遊離基重合によつて重合できる低極性疎水反応グループを含むことを特徴とする。医科および歯科治療に対して本発明の高分子組成体は使用場所の歯、骨または他の細胞に無害でなければならない。

重合体の主鎖の化学組成は決定的ではなく、また広範囲のエチレン不飽和単量体が重合体生成に使用できる。本発明の重合体は、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、2-スルホエチルメタクリル酸塩、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、およびビニルベンジルスルホン酸のようなエチレン不飽和単量体の重合によつて形成できる。さらに、重合体は、ステレン、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバザイド、塩化ビニル、ビニルカルバゾール、塩化ビニリジン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、

“反応性”とは前記の修復材料と重合する基の能力を意味する。

さらに、重合体鎖は鎖または側鎖に沿った1または複数の表面活性、極性、親水基によつて特徴づけられる。該基には例えば、ヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ、イソシアン酸塩、および飽和または不飽和アミノ、イミノ、アミドおよびイミド基ならびにそれらの組合せたものがある。1種類以上の表面活性基が良好な結果で重合体構造え結合できる。

これらの基は基質を含む金属イオンと表面活性である、即ち該基は基質表面をぬらし、そして不明確であるが、それは表面活性基が基質表面の金属イオンとイオン結合またはキレートを形成または基質と重合体間に水素結合をもたらすことによつて接着を増進すると考えられている。いずれの場合の該表面活性度は高分子鎖の表面活性基を基質表面え結合することになる。

本発明の組成の高分子は通常の方法によつて1または複数工程で調製できる。重合を促進するた

めに遊離基重合機構をとる懸濁重合法を用いるのが望ましい、そしてこれに関連して例えば、過酸化化物、ヒドロ過酸化化物、過酸化アシル、アゾ化合物、およびレッドクセス開始剤等の遊離基開始剤が使用される。遊離基重合を開始する他の方法としては紫外線放射または電離線放射などが用いられる。

前記のごとく、重合体は単量体または単量体の存在下低極性基をもつ複数単量体または表面活性基をもつ複数単量体の共重合のごとき1工程または基重合体鎖の形成および低極性活性または表面活性基をそれにグラフトすることのような2またはそれ以上の工程で生成される。さらに、表面活性基は加水分解、重合体スルホン化、酸化、鹽化、アミノ化等の周知方法によつて高分子鎖に形成される。

本発明の組成に高分子ビヒクルとして用いられる溶媒は被処理基質の表面をぬらすことができなければならない。同様に、溶媒は透散性でなければならない、即ちその内部に溶解した重合体に対

の間には十分な関係があることがわかつた。従つて、約50～150℃の範囲の沸点を有する極性溶媒は本発明の使用に満足な蒸発速度を有する。

歯科用に適切な溶媒の中には、歯およびガム質に極性、無害、無刺激臭および重合体組成に溶解するエタノール、プロパノールおよびブタノールがある。しかし、他の適用においては前記の基準に合う極性アルコール、エーテル、エステルおよびケトンが好結果で使用されることは明白である。

本発明の組成の重合体濃度は決定的なものではなく、溶媒の性質、重合体の溶解度および被処理基質の性質に著しく左右される。以下示されるごとく、プライマー組成における0.0525～1.0(重量)の重合体の濃度範囲は石灰質基質への重合修復材の接着促進に有効である。

次に実施例は石灰質基質の修復に適用する本発明の製品の製造と使用を示す。しかし、発明は実施例に示す特定の組成または使用法に限定されない。

特開昭49-98878 (4)

してビヒクルとしての機能を果たした後、重合体の作用を防害するまたは結合、修復、基質表面または結合や修復が行なわれる周囲に悪影響を与える残留物を残すことなく処理された場所から消失する必要がある。以上のパラメータを留意して溶媒は極性であり且つ約50～150℃の範囲の沸点を有することを特徴とする。医学的、歯科的または獣医的目的で接着の改善のプライマーとして使用される時、溶媒はたとえ透散的であつても毒性が低いことが望ましい。

重合体と基質表面間の親密な接触をさすために溶媒は基質を含む金属イオンをぬらすべく極性でなければならない。

実施例において、乾燥基質表面が切望されるので溶媒は例えば空気流等による蒸発によつて修復または結合場所から除去される。しかし、重合体が基質表面と接触時間が十分あるように溶媒は急速に蒸発しないことが望ましい。発明のこの目的で、溶媒が使用に適切であるか否かをその沸点から決定し、溶媒の沸点と大気圧下での蒸発速度と

実 施 例 1

次の実施例は本発明の製品用の重合体組成を生成する望ましい方法を示す。

高分子鎖の調製

ベンゼン85mlに0.75gアゾビスイソブチロニトリルと0.75gドデシルメルカプタンを溶解した。この溶液を80℃に加熱し2.5gアクリル酸を徐々に添加した。添加中に反応混合体から白色微粉末のポリアクリル酸が析出した。重合反応を完了さすためにアクリル酸の最終添加後、反応混合体をさらに60分間80℃に保つた。

析出ポリアクリル酸を50mlベンゼンで5回デカンテーションして重合体を浄化し、そして残留ベンゼンおよび開始剤の最終痕跡を重合体を約90℃で48時間加熱して除去した。

ポリアクリル酸鎖は重合体組成の極性表面活性基を構成するカルボキシル基を帯びる、そしてまたグラフト重合反応用の反応場所を提供する。

低極性反応基のグラフト化

ポリアクリル酸への疎水低極性基の導入は次の

方法でポリアクリル酸とメタクリル酸グリシジルのグラフト共重合を形成させることによつて達成される。

ブタノール中に40(重量)％ポリアクリル酸の溶液を調合した。ポリアクリル酸7.2g(0.1モル)を含有の溶液を各18g、10種類、50mlポリエチレンのびん10個に入れた。商用メタクリル酸グリシジルの各びんに次のごとく添加した：

試料 No 1	0.01 モル
No 2	0.02
No 3	0.03
No 4	0.04
No 5	0.05
No 6	0.06
No 7	0.07
No 8	0.08
No 9	0.09
No 10	0.1

反応混合体を強く攪拌して均一化し、テストに

カルボキシ基およびエポキシ基間の反応により形成のヒドロキシ基に有効な非反応COOHラジカルである。低極性親水基はグラフト化メタクリル酸グリシジルの末端位置にあるメタクリル酸基である。

実施例 II

実施例 I で調製の重合体の2%溶液からなるプライマー組成体を次の方法によつて手歯の接合改良性に試験した。

試験の各歯を樹脂塊え部分的に埋込み、そして約6mm直径の円形ボタンの試験表面を選定試験表面を固むエナメル質を研磨して歯上面を平滑にした。ボタン表面を研磨して平滑にし400グリット湿式研磨紙で軽く研磨した。

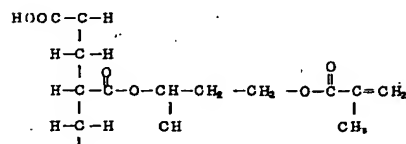
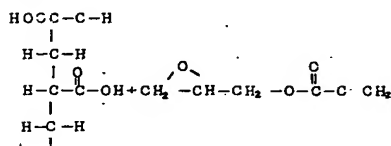
表面を20%乳酸水溶液の一滴で浄化して、乳酸溶液と1分間接触させた後滴下水で水洗した。次に表面を空気流で乾燥した。

実施例 I で調製のプライマー溶液1滴をボタン表面に1分間置いた後、余分のプライマー溶液を吹き飛ばし、そして表面を空気流で約15秒間乾

特開昭49-98878 (5)

よつてすべての有効エポキシドが反応を完了するまで約60℃に保持した。

初期原料と比較した時、No 10の試料の赤外線吸収スペクトルは以下に示す反応と一致した：



最終の重合組成体をベンゼン/メタノール系に3回沈殿させることによつて精製した。精製重合体をn-ブタノールに重合体2%溶液を生成するのに十分な濃度にn-ブタノールで溶解させた。

重合体の極性親水基は、ポリアクリル酸およびグラフト重合反応中にメタクリル酸グリシジルの

染した。

歯を試験表面より大きい開口を有する保持取付具において試験表面が取付具開口と整列するように取付具に配置した。外径が取付具開口に対応し内径が3mmのポリテトラフロエチレン製中空保持スリーブをその低端が試験表面と隣接するように取付具へ装入了た。

直接充てん歯修復材料、ポリヒドロフエノールとメタクリル酸のグリシジルエーテルの反応生成物からなる重合部および溶融シリカ充てん剤からなる主要部をスリーブに入れて、修復材と試験表面との親密な接触をさせるために詰めた。

インクストロン引張試験機にクランプするため上端が約3mm直径、最大点で1mm直径の逆円錐伸長体を備えた低端を有する黄銅製円筒を修復材を含有するスリーブに装入了た。該黄銅製円筒に500gのおもりを置いて、プライマー歯表面と修復材料間の接触を良好にさせ且つ圧力下で修復材料を硬化させた。さらに、おもりは円錐伸長体による修復材料の浸透を保証して試験目的のため

に黄銅製円筒を修復材料に接着さす。15分間の硬化後、歯および接着円筒を取付具から外し、保持スリーブを外しそして接着組立体を引張試験前に約37℃との水中に1週間置いた。

引張試験はインクストロン試験機で引張速度0.05cm/分(0.02m/分)で行なつた、そして歯試料および黄銅製円筒が試験機の引張りが接着面を通る軸にそろうように十分留意して行つた。

荷重は破壊するまで付加し、そして破壊時の荷重(Kg/cm)を記録した。

以上の工程は試料No1~No10の各々の接着の平均引張り強度を決定するために各々10個の試料を用いた。さらに、プライマー組成体を用わない10個の試料、および実施例Iで調製のポリアクリル酸2(重量)からなるプライマーで処理したがメタクリル酸グリシジルのグラフト化をしない10個の試料も作製した。

その結果を下記の表Aに示す。

表 A 特開昭49-98878 (6)

試料	引張強度 (Kg/cm)
無プライマー	729
ポリアクリル酸	356
1	1072
2	1080
3	1489
4	1847
5	1804
6	1852
7	2172
8	1896
9	1673
10	1918

以上の結果から、本発明のプライマー組成体を修復材料の導入前に使用すると接着強度が明らかに増加することがわかる。試料No3の組成体から接着強度が歯構造単独に比較して2倍であることがわかる。No7の試料は10個の中7個は引張強度が約219Kg/cmで修復材料の所で破壊した。

同様に、本発明のプライマー組成の試料を4℃の水から沸騰水へのサイクルを70回与えた時、接着は強固のまゝで手では破壊しなかつた。これに対して、接着面が本発明のプライマー組成体で最初処理されない試料は同一条件のサイクルを与えた時手で容易に破壊すると言ひ弱い強度であつた。

実施例 II

次の実施例は本発明のプライマーの重合体濃度が決定的でないことを示す。

種々の重合体濃度のプライマーを実施例Iの試料No9を用いそして溶媒としてn-ブタノールを用いて調製した。試料の重合体濃度は1.0~0.0625(重量)の範囲に調製した。各種プライマー試料は実施例IIの方法で試験し、試料は実施例IIの方法で引張試験を行つた。その結果を下記の表Bに要約する。

表 B

重合体濃度、 プライマー(重量%)	引張り強度 (Kg/cm)
0.0265	2019
0.125	1871
0.25	1609
0.5	1327
1	1871
5	1897
10	1875

このタイプの試験で普通遭遇する変数を考慮してみると、種々の重合体濃度のプライマーでもつて本発明により前処理した試料の引張り強度には本質的な差がないことがわかる。

実施例 III

次の例は表面反応性親水基としてスルホン基をもつ重合体組成として結合するプライマー組成体に関するものである。

高分子鎖の調製

試料 No 11~15は次の単量体組成表によつて調製した。

試料	メタクリル酸スルホエチル (重量%)	メタクリル酸スルホエチル (g)	アクリル酸 (g)
11	2	0.4	19.6
12	4	0.8	19.2
13	8	1.6	18.4
14	12	2.4	17.6
15	16	3.2	16.8

各試料に必要なメタクリル酸スルホエチル量は過剰の水酸化アンモニアとの反応によつて氷水中でそのアンモニア塩に転化された。過剰の水酸化アンモニアと反応水は真空分溜によつて除去した。各試料に対して20gまで単量体混合体をもたらしアクリル酸の必要量を添加し、単量体をメタノール16mlおよびイソプロピルアルコール30mlで希釈した。ビス-アゾブチロニトリルを0.3g遊離基触媒として添加した。重合反応は還流凝縮

プライマー組成含有の試料 No 11~15の各々の接着性改善に関して実施例Ⅱによつて試験した。その結果を下記の表Cに示す：

表 C

試料	引張り強度 (Kg/cm ²)
11	191.8
12	191.6
13	182.9
14	171.3
15	143.2

表の結果は実施例Ⅱと同様に10個の試料の平均値である。

実施例 V

次の実施例は表面活性基がアミンであるところの本発明によるプライマー組成体の調製と試験結果を示す。

メチルアルコール100mlにアクリル酸4.5gとアクリルアミド5gを添加した。反応開始剤としてビス-イソブチロニトリル0.5gを添加した。

特開昭49-98878 (7)

器下2時間、反応混合体を少しづつ沸騰する状態に保ち乍ら行なわれた。反応生成物はベンゼン/メタノール系中で3回沈澱させ、続いて溶媒および触媒の最終痕跡を除去すべく80℃、24時間加熱した。

低極性基のグラフト化

アクリル酸/メタクリル酸スルホエチル・アンモニア塩共重体の40(重量)%溶液を試料 No 11~15の各々用に調製した。重合体7.2gを含有する18gを実施例Ⅰの方法でメタクリル酸グリシジルと反応させた。反応促進のために、メタクリル酸グリシジルの重量に基いて0.5%のジエチルベンジルアミンを使用した。生成重合体はベンゼン/メタノール系中に3回沈澱することによつて精製し、生成した精製重合体をn-ブタノールに溶解させた。スルホン基は強酸カチオン交換樹脂を含有のコラムを介して重合体/ブタノール溶液を通すことによつてその酸に戻された。追加n-ブタノールを添加してプライマーの重合体濃度を52(重量)%に調節した。

反応混合体は重合が実質的に完了するまで還流凝縮器下時々沸騰する状態に保つた。反応共重合体をベンゼン/メタノール系中で3回沈澱させ、溶媒と開始剤の痕跡を除去するために生成重合体をさらに80℃で48時間加熱した。

共重合体7.2g含有のメタノール溶液にメタクリル酸グリシジル14.2gとジエチルアニリン0.07gを添加した。生成溶液を重合反応が実質的に完了するまで(この場合約24時間)50℃に保つた。生成共重合体はベンゼン/メタノール系から3回沈澱され、精製共重合体は試験用プライマー組成体を作るためにn-ブタノール中に2%溶液まで調合された。

実施例Ⅱに従つてプライマー組成を適用し且つ試験した。5試料の平均引張り強度は173.1Kg/cm²であつた。

以上の記載から発明は単量体、溶媒または修復材料の特定の結合については記述しない；発明の本質は修復材料と重合性の極性、親水表面活性基および低極性疎水反応基を含有する重合組成体が

プライマーとして修復材料の接着される基質表面に適用された時に金属イオン含有基質と修復材料間の接着改良にあることは明らかである。重合組成体に使用される特定反応基の選択は基質、修復の行なわれる環境および修復材料の性質に依存する。発明はその特定数実施例に関して記載説明されたが、特許請求範囲内にある別の実施例があることを理解された。

代理人 弁護士 エルマー・イー・ウエルティ

特開昭49-98878 (8)

6. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(2) (3) 願書副本	1通
(3) (4) 委任状及び訳文	各1通
(4) (6) 優先権証明書	1通

7. ~~前記以外の発明者、特許出願人又は代理人~~